

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87877

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 F 17/00		7537-4H		
C 0 8 F 4/642	MFG	9053-4J		
10/00				

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-265525

(22)出願日 平成4年(1992)9月9日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 山田 悟

三重県三重郡菰野町田口新田1659

(72)発明者 矢野 明広

三重県四日市市別名3丁目4-1

(54)【発明の名称】 有機遷移金属錯体

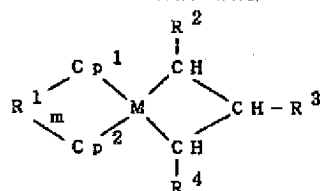
(57)【要約】

【目的】  $\alpha$ -オレフィンまたは環状オレフィン重合体の製造用触媒として用いることが可能な新規有機金属錯体\*

\* 体を提供する。

【構成】 有機金属錯体。

【化1】



(1)

【式中、 $Cp^1$ 、 $Cp^2$  は各々独立してシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、 $R^1$  は炭素数1~4のアルキレン基、ジアルキルシリコン基、ジアルキルゲルマニウム基、アルキルフスフィン基またはアルキルアミン基であり、 $R^1$  は $Cp^1$  およびC

$p^2$  を架橋するように作用しており、 $m$ は0または1であり、 $M$ はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は各々独立して水素、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基またはアリーロキシ基である]

Interference 105,362

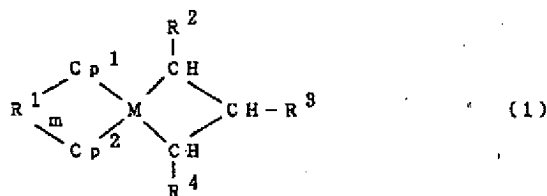
Dow Exhibit  
1024

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)

\*【化1】

\*



【式中、Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>は各々独立してシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1〜4のアルキレン基、ジアルキルシリコン基、ジアルキルゲルマニウム基、アルキルフスフィン基またはアルキルアミン基であり、R<sup>1</sup>はCp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>を架橋するように作用しており、mは0または1であり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立して水素、炭素数1〜12の炭化水素基、アルコキシ基またはアリーロキシ基である】で表される有機金属錯体。

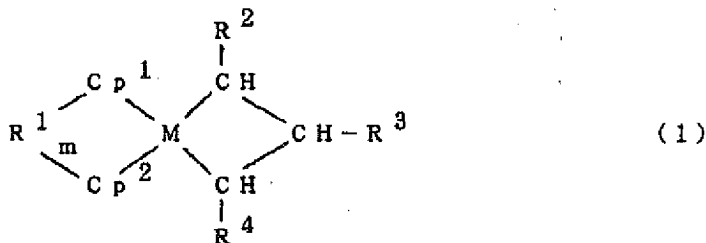
【請求項2】Mがチタン、R<sup>2</sup>がフェニル基、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>が水素であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体。

【請求項3】Mがチタン、R<sup>3</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>が水素であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

※



【式中、Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>は各々独立してシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1〜4のアルキレン基、ジアルキルシリコン基、ジアルキルゲルマニウム基、アルキルフスフィン基またはアルキルアミン基であり、R<sup>1</sup>はCp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>を架橋するように作用しており、mは0または1であり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立して水素、炭素数1〜★

※【産業上の利用分野】本発明は、α-オレフィンまたは環状オレフィン重合体の製造用触媒として用いることが可能な新規有機金属錯体に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、α-オレフィン重合体および環状オレフィン重合体の製造用触媒に用いることが可能な有機金属錯体を提供することである。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定の有機金属化合物が、α-オレフィン重合体および環状オレフィン重合体の製造用触媒に用いることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】すなわち、本発明は、下記一般式(1)

【0005】

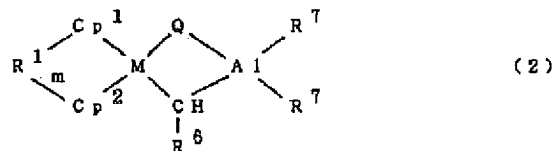
【化2】

★12の炭化水素基、アルコキシ基またはアリーロキシ基である】で表される有機金属化合物を提供するものである。

【0006】この発明の化合物は、新規化合物であり、例えば一般式(2)

【0007】

【化3】



【式中、Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>は各々独立してシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、R<sup>1</sup>

は炭素数1〜4のアルキレン基、ジアルキルシリコン基、ジアルキルゲルマニウム基、アルキルフスフィン基

\* 水素または炭素数1～12の炭化水素基であり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである] または一般式(3)

【化4】



20

【化5】



30

40

( $\mu$ -クロロ) ( $\mu$ -メチレン) メチレンビス (シクロペンタジエニル) (ジメチルアルミニウム) チタニウム  
1g をトルエン 6ml に溶解し、スチレン 0.36g を

加え室温で攪拌した。次に、反応系にジメチルアミノピリジン0.47gを加えたところ徐々に沈殿が生成した。この懸濁液をセライト上で濾過したところ赤茶色溶液が得られた。この溶媒を蒸発乾固すると赤茶色固体が得られ、これをエーテルに溶解し、 $-30^{\circ}\text{C}$ で4日間放置することによりメチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタンの赤色針状結晶0.3gが得られた。

【0020】得られた錯体は、 $^1\text{H-NMR}$ による構造同定の結果、0.1ppm(m,  $-\text{CH}_2-$ )、1.8ppm(m,  $\text{Ti}-\text{CH}_2-$ )、2.1ppm(t,  $-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$ )、2.5ppm(s,  $\text{Cp}-\text{CH}_2-\text{Cp}$ )、4.7ppm(t, Cp)、6.8ppm(t, Cp)のように同定された。

#### 【0021】実施例2

メチレンビス(シクロペンタジエニル)-3-メチルチタナシクロブタン錯体の合成

スチレンの代わりにプロピレンをバブリングするほかは、実施例1と同様に合成を行った。結果として、メチレンビス(シクロペンタジエニル)-3-メチルチタナシクロブタンの赤色結晶が40%の収率で得られた。

【0022】得られた錯体は、 $^1\text{H-NMR}$ による構造同定の結果、0.03ppm(m, CH)、0.7ppm(s,  $\text{CH}_3$ )、2.3~3.2ppm(m,  $\text{Ti}-\text{CH}_2-\text{C}$ )、2.4ppm(s,  $\text{Cp}-\text{CH}_2-\text{Cp}$ )、4.7ppm(t, Cp)、6.7ppm(t, Cp)のように同定された。

#### 【0023】実施例3

メチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタン錯体の合成

メチレンビス(シクロペンタジエニル)-メチルアルモキサン錯体5gをトルエン20mlに溶解し、スチレン(10当量)を加え、攪拌しながら、 $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却した。赤色溶液にメチルアルモキサンのトルエン溶液(50当量)をゆっくり滴下し、 $-20^{\circ}\text{C}$ より室温まで12時間かけて昇温した。反応溶液を $0^{\circ}\text{C}$ に冷却し、不溶物

をセライト濾過により除去した後、濾液を濃縮乾固した。これをエーテルに溶解し、 $-40^{\circ}\text{C}$ で5日間放置することによりメチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタンの赤色結晶0.8gが得られた。

#### 【0024】実施例4

実施例1で得られたメチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタン 0.0097ミリモルを窒素置換したシュレンク反応器にとり、室温で、ノルボルネンのベンゼン溶液(ノルボルネン25重量%) 2.3mlを加え、十分に攪拌した。2時間後、反応溶液を $70^{\circ}\text{C}$ に昇温すると直ちに反応溶液は赤色になった。この温度で20時間反応を行った後、メタノール100mlに注ぎ、赤色ポリマー0.44g(96%収率)が得られた。

【0025】得られたポリマーの分子量をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定したところ、数平均分子量が108000であった。

#### 【0026】実施例5

実施例1で得られたメチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタン 3.1mgを窒素置換したシュレンク反応器にとり、室温で、ジシクロペンタジエンのベンゼン溶液(ジシクロペンタジエン25重量%) 2.3mlを加え、十分に攪拌した。2時間後、反応溶液を $70^{\circ}\text{C}$ に昇温すると直ちに反応溶液は赤色になった。この温度で48時間反応を行った後、メタノール100mlに注ぎ、赤色ポリマーを収率76%で得た。

【0027】得られたポリマーの分子量をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定したところ、数平均分子量が91000であった。

#### 【0028】

【発明の効果】以上のように、本有機金属錯体を用いることにより、高活性で、 $\alpha$ -オレフィンまたは環状オレフィン重合体を製造することが可能である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)6月29日

【公開番号】特開平6-87877

【公開日】平成6年(1994)3月29日

【年通号数】公開特許公報6-879

【出願番号】特願平4-265525

【国際特許分類第6版】

C07F 17/00

C08F 4/642 MFG

10/00

【F1】

C07F 17/00

C08F 4/642 MFG

10/00

【手続補正書】

【提出日】平成10年4月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

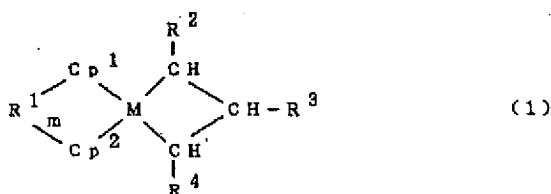
\*【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機遷移金属錯体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】



【式中、Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>は各々独立してシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキレン基、ジアルキルシランジイル基、ジアルキルゲルマンジイル基、アルキルホスフィンジイル基またはアルキルイミノ基であり、R<sup>2</sup>はCp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>を架橋するように作用しており、mは0または1であり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立して水素、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基またはアリーロキシ基である】で表される有機金属錯体。

【請求項2】 Mがチタン、R<sup>1</sup>がフェニル基、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>が水素であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体。

【請求項3】 Mがチタン、R<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>が水素であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 $\alpha$ -オレフィンまたは環状オレフィン重合体の製造用触媒として用いることが可能な新規有機金属錯体に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、 $\alpha$ -オレフィン重合体および環状オレフィン重合体の製造用触媒に用いることが可能な有機金属錯体を提供することである。

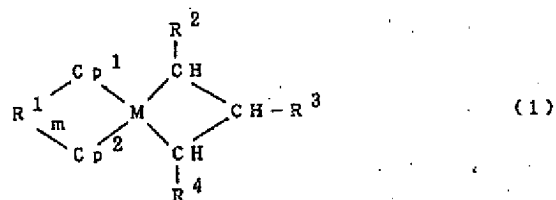
【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定の有機金属化合物が、 $\alpha$ -オレフィン重合体および環状オレフィン重合体の製造用触媒に用いることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】すなわち、本発明は、下記一般式(1)

【0005】

【化2】



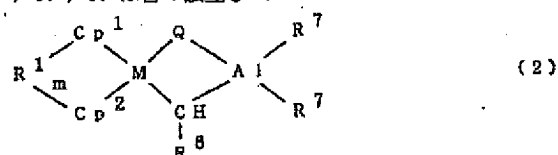
【0006】〔式中、Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>は各々独立してシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキレン基、ジアルキルシランジイル基、ジアルキルゲルマンジイル基、アルキルホスフィンジイル基またはアルキルイミノ基であり、R<sup>2</sup>はCp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>を架橋するように作用しており、mは0または1であり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立し \*

\*て水素、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基またはアリーロキシ基である〕で表される有機金属化合物を提供するものである。

【0007】この発明の化合物は、新規化合物であり、例えば一般式(2)

【0008】

〔化3〕

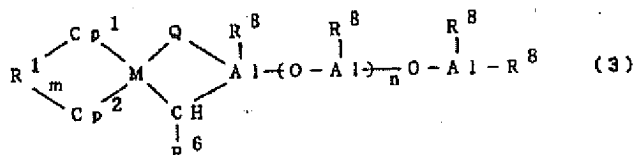


【0009】〔式中、Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>は各々独立してシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキレン基、ジアルキルシランジイル基、ジアルキルゲルマンジイル基、アルキルホスフィンジイル基またはアルキルイミノ基であり、R<sup>2</sup>はCp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>を架橋するように作用しており、mは0または1であり、Qは炭素数1～12の炭化水素基またはハロゲン原子であり、R<sup>3</sup>は水素、炭素数 \*

\*1～12の炭化水素基、アルコキシ基またはアリーロキシ基であり、R<sup>4</sup>は水素または炭素数1～12の炭化水素基であり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである〕または一般式(3)

【0010】

〔化4〕



【0011】〔式中、Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>は各々独立してシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキレン基、ジアルキルシランジイル基、ジアルキルゲルマンジイル基、アルキルホスフィンジイル基またはアルキルイミノ基であり、R<sup>2</sup>はCp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>を架橋するように作用しており、mは0または1であり、Qは炭素数1～12の炭化水素基またはハロゲン原子であり、R<sup>3</sup>は水素、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基またはアリーロキシ基であり、R<sup>4</sup>は水素または炭素数1～12の炭化水素基であり、nは4～60の整数であり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである〕で表される有機金属化合物に、一般式(4)

【0012】

〔化5〕



【0013】〔式中、R<sup>5</sup>は水素または炭素数1～12の炭化水素基である〕で表されるα-オレフィンを反応させることによって製造することができる。

【0014】本発明で用いられる一般式(2)で表される化合物としては、具体的には(μ-クロロ)(μ-メチレン)ビス(シクロペンタジエニル)(ジメチルアルミニウム)チタニウム、(μ-クロロ)(μ-メチレン)メチレンビス(シクロペンタジエニル)(ジメチルアルミニウム)チタニウム、(μ-クロロ)(μ-メチレン)ジメチルシランジイルビス(シクロペンタジエニル)(ジメチルアルミニウム)チタニウム、(μ-クロロ)(μ-メチレン)イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル)(ジメチルアルミニウム)チタニウム等を挙げる事ができる。

【0015】本発明で用いられる一般式(3)で表される化合物としては、ビス(シクロペンタジエニル)チタン-メチルアルモキサン錯体、メチレンビス(シクロペンタジエニル)チタン-メチルアルモキサン錯体、ジメチルシランジイルビス(シクロペンタジエニル)チタン-メチルアルモキサン錯体、イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル)チタン-メチルアルモキサン錯体等を挙げることができる。

【0016】本発明で用いられる一般式(4)で表される化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン等を挙げることができる。

【0017】この一般式(2)または(3)の化合物と一般式(4)の化合物との反応は、一般に溶媒の存在下で行われる。

【0018】一般式(2)または(3)の化合物と一般式(4)の化合物のモル比は特に限定はないが、好ましくは一般式(2)の化合物：一般式(4)の化合物のモル比は1:0.5~1:1.0の範囲が好ましく、特に好ましくは1:1~1:3の範囲であり、一般式(3)の化合物：一般式(4)の化合物のモル比は1:0.5~1:3.0の範囲が好ましく、特に好ましくは1:1~1:1.0の範囲である。反応溶媒としては、例えば、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が用いられる。

【0019】反応温度は、原料の種類、溶媒の種類、その他の条件により必ずしも一定ではないが、通常は-50~60℃の間が選択される。この様にして得られる反応混合物から、目的化合物を高純度で単離するには、まず減圧蒸留によりいったん溶媒を除去し、残留物をエーテルのような有機溶媒で再結晶することにより可能である。

【0020】本発明の化合物は、プロトン核磁気共鳴分光法によって構造同定できる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0022】実施例1

メチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタン錯体の合成  
(μ-クロロ)(μ-メチレン)メチレンビス(シクロペンタジエニル)(ジメチルアルミニウム)チタニウム1gをトルエン6mlに溶解し、スチレン0.36gを加え室温で攪拌した。次に、反応系にジメチルアミノピリジン0.47gを加えたところ徐々に沈殿が生成した。この懸濁液をセライト上で濾過したところ赤色溶液が得られた。この溶媒を蒸発乾固すると赤茶色固体が得

られ、これをエーテルに溶解し、-30℃で4日間放置することによりメチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタンの赤色針状結晶0.3gが得られた。

【0023】得られた錯体は、<sup>1</sup>H-NMRによる構造同定の結果、0.1ppm(m, -CH<sub>2</sub>-)、1.8ppm(m, Ti-CH<sub>2</sub>-)、2.1ppm(t, -(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH-)2.5ppm, (s, Cp-CH<sub>2</sub>-Cp)、4.7ppm(t, Cp)、6.8ppm(t, Cp)のように同定された。

【0024】実施例2

メチレンビス(シクロペンタジエニル)-3-メチルチタナシクロブタン錯体の合成  
スチレンの代わりにプロピレンをバブリングするほか、は、実施例1と同様に合成を行った。結果として、メチレンビス(シクロペンタジエニル)-3-メチルチタナシクロブタンの赤色結晶が40%の収率で得られた。

【0025】得られた錯体は、<sup>1</sup>H-NMRによる構造同定の結果、0.03ppm(m, CH)、0.7ppm(s, CH<sub>3</sub>)、2.3~3.2ppm(m, Ti-CH<sub>2</sub>-C)、2.4ppm(s, Cp-CH<sub>2</sub>-Cp)、4.7ppm(t, Cp)、6.7ppm(t, Cp)のように同定された。

【0026】実施例3

メチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタン錯体の合成  
メチレンビス(シクロペンタジエニル)-メチルアルモキサン錯体5gをトルエン20mlに溶解し、スチレン(10当量)を加え、攪拌しながら、-20℃に冷却した。赤色溶液にメチルアルモキサンのトルエン溶液(50当量)をゆっくり滴下し、-20℃より室温まで12時間かけて昇温した。反応溶液を0℃に冷却し、不溶物をセライト濾過により除去した後、濾液を濃縮乾固した。これをエーテルに溶解し、-40℃で5日間放置することによりメチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタンの赤色結晶0.8gが得られた。

【0027】実施例4

実施例1で得られたメチレンビス(シクロペンタジエニル)-2-フェニルチタナシクロブタン 0.0097ミリモルを窒素置換したシュレンク反応器にとり、室温で、ノルボルネンのベンゼン溶液(ノルボルネン25重量%)2.3mlを加え、十分に攪拌した。2時間後、反応溶液を70℃に昇温すると直ちに反応溶液は赤色になった。この温度で20時間反応を行った後、メタノール100mlに注ぎ、赤色ポリマー0.44g(96%収率)が得られた。

【0028】得られたポリマーの分子量をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定したところ、数平均分子量が108000であった。

【0029】実施例5

実施例1で得られたメチレンビス(シクロペンタジエン)-2-フェニルチタナシクロブタン 3.1mgを窒素置換したシュレンク反応器にとり、室温で、ジシクロペンタジエンのベンゼン溶液(ジシクロペンタジエン25重量%)2.3mlを加え、十分に攪拌した。2時間後、反応溶液を70℃に昇温すると直ちに反応溶液は赤色になった。この温度で48時間反応を行った後、メタノール100mlに注ぎ、赤色ポリマーを収率76%

で得た。

【0030】得られたポリマーの分子量をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定したところ、数平均分子量が91000であった。

【0031】

【発明の効果】以上のように、本有機金属錯体を用いることにより、高活性で、 $\alpha$ -オレフィンまたは環状オレフィン重合体を製造することが可能である。